

PAT-NO: JP02001342333A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001342333 A

TITLE: RESIN FILM FOR METALLIC SHEET LAMINATE AND LAMINATED
METALLIC SHEET AND ITS MANUFACTURING METHOD

PUBN-DATE: December 14, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KUBO, HIROSHI	N/A
IWASA, HIROKI	N/A
YAMANAKA, YOICHIRO	N/A
SUZUKI, TAKESHI	N/A
YOMURA, YOSHINORI	N/A
MORI, SHINICHIRO	N/A
WATANABE, SHINSUKE	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NKK CORP	N/A

APPL-NO: JP2000164332

APPL-DATE: June 1, 2000

INT-CL (IPC): C08L067/02, B29C065/44 , B32B015/08

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin film for metallic sheet laminates having excellent processability and impact resistance, a laminated metallic sheet, and a method of manufacturing the same.

SOLUTION: The resin film for metallic sheet laminates comprises a mixed resin obtained by dispersing a particulate resin having a glass transition temperature of <3°C and an average particle diameter of 0.01–5 μm into a polyester resin having ethylene terephthalate and/or ethylene isophthalate as the basic skeleton with a volume ratio of the particulate resin in the mixed resin of 3–50 vol.%. The resin having a glass transition temperature of <3°C is preferably a polyolefin, and the polyolefin is preferably polypropylene. The above resin film having a film thickness of 10–50 μm is coated on at least one surface of a metallic sheet.

COPYRIGHT: (C)2001 JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-342333

(P2001-342333A)

(43)公開日 平成13年12月14日(2001.12.14)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 08 L 67/02

C 08 L 67/02

4 F 1 0 0

B 29 C 65/44

B 29 C 65/44

4 F 2 1 1

B 32 B 15/08 104

B 32 B 15/08

1 0 4 A 4 J 0 0 2

// (C 08 L 67/02

(C 08 L 67/02

23:00)

23:00)

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L (全12頁) 最終頁に統く

(21)出願番号

特願2000-164332(P2000-164332)

(71)出願人 000004123

日本钢管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(22)出願日

平成12年6月1日(2000.6.1)

(72)発明者 久保 啓

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本钢管株式会社内

(72)発明者 岩佐 浩樹

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本钢管株式会社内

(74)代理人 100097272

弁理士 高野 茂

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 金属板ラミネート用樹脂フィルムおよびラミネート金属板並びにその製造方法

(57)【要約】

【課題】 加工性、耐衝撃性に優れた金属板ラミネート用樹脂フィルムおよびラミネート金属板並びにその製造方法を提供する。

【解決手段】 エチレンテレフタレート及び/またはエチレンイソフタレートを基本骨格としたポリエステル樹脂に、ガラス転移点が3°C以下で平均粒子径が0.01～5 μmの粒状樹脂を分散させた混合樹脂からなり、該混合樹脂中に該粒状樹脂が体積比率で3～50 v o 1%の範囲で混合されている金属板ラミネート用樹脂フィルム。ガラス転移点が3°C以下の樹脂がポリオレフィンであることが好ましく、ポリオレフィンがポリプロピレンであることがより好ましい。金属板の少なくとも一方の表面に、膜厚が1.0～5.0 μmの範囲である前記樹脂フィルムを被覆する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンテレフタレート及び／またはエチレンイソフタレートを基本骨格としたポリエステル樹脂に、ガラス転移点が3℃以下で平均粒子径が0.01～5μmの粒状樹脂を分散させた混合樹脂からなり、該混合樹脂中に該粒状樹脂が体積比率で3～50v/o%の範囲で混合されていることを特徴とする金属板ラミネート用樹脂フィルム。

【請求項2】 ガラス転移点が3℃以下の樹脂が、ポリオレフィンであることを特徴とする請求項1に記載の金属板ラミネート用樹脂フィルム。

【請求項3】 ポリオレフィンが、ポリプロピレンであることを特徴とする請求項2に記載の金属板ラミネート用樹脂フィルム。

【請求項4】 金属板の少なくとも一方の表面に、請求項1～3のいずれかに記載され、かつ膜厚が10～50μmの範囲である樹脂フィルムを被覆したことを特徴とするラミネート金属板。

【請求項5】 樹脂フィルムが、顔料を5～40wt%含有することを特徴とする請求項4に記載のラミネート金属板。

【請求項6】 樹脂フィルムが、押し出しラミネート法により金属板の表面に被覆されたものであることを特徴とする請求項4または5に記載のラミネート金属板。

【請求項7】 樹脂フィルムのフィルム面と平行な方向の面配向係数が0.01未満であることを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載のラミネート金属板。

【請求項8】 金属板が、表面に付着量50～200mg/m²の金属クロム層と、金属クロム換算の付着量が3～30mg/m²のクロム酸化物層を有する電解クロメート処理鋼板であることを特徴とする請求項4～7のいずれかに記載のラミネート金属板。

【請求項9】 請求項4、5、7のいずれかに記載のラミネート金属板を製造するにあたり、樹脂フィルム中のポリエステル樹脂の融点-70℃～融点+30℃の範囲に加熱した金属板に、樹脂フィルムをラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

【請求項10】 請求項6に記載のラミネート金属板を製造するにあたり、請求項1～3のいずれかに記載の混合樹脂を、該混合樹脂の融点+10℃～融点+40℃の範囲に加熱し、溶融させた後、金属板の表面に押し出しラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法。

【請求項11】 金属板が、表面に付着量50～200mg/m²の金属クロム層と、金属クロム換算の付着量が3～30mg/m²のクロム酸化物層を有する電解クロメート処理鋼板であることを特徴とする請求項9または10に記載のラミネート金属板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、加工性、耐衝撃性に優れ、過酷な成形加工に耐え得る金属板ラミネート用樹脂フィルムおよびラミネート金属板並びにその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、薄肉深絞り缶のごとき過酷な成形を強いられる金属缶用材料としては、成形性、耐衝撃性、食品衛生性、耐食性、フレーバー性等の観点から、主としてポリエチレンテレフタレート系樹脂を被覆した金属板が用いられている（特開昭59-232852号公報など）。ポリエチレンテレフタレート系樹脂フィルムが元来有する、食品衛生性や耐フレーバー性に加えて、フィルムの結晶配向を、ラミネート技術等で制御することにより、諸性能が缶の要求性能を満たし得る領域へ設計される（特開平5-269920号公報、特開平6-320669号公報）。この技術は、現状の加工レベルにおいては、適応可能である。

【0003】しかしながら、当該分野では、年々、材料のゲージダウンが進行しており、この傾向は今後も続くと思われる。これは、今後、さらに厳しい加工度が要求されるということに他ならない。然るに、前記した現行のポリエチレンテレフタレート系樹脂では、より厳しい加工に供した場合、加工性と耐衝撃性を両立させることが困難である。具体的には、加工性と耐衝撃性は、樹脂層の結晶配向度（面配向）に大きく依存するファクターであるからである。すなわち、樹脂層中に結晶配向成分が増えると、結晶部で塑性変形が阻害され、加工度が劣る。この為、加工性の観点からは、結晶配向量は少ないほど良い。一方、衝撃を受けた場合、この結晶部分は、割れの進行を食い止める部位として働く。したがって、耐衝撃性の観点からは結晶配向量は多いほど良い。この為、加工性と耐衝撃性は、両特性の許容領域となるよう結晶配向を調節し、設計される。両特性の両立域は、今後の加工度の上昇に対して、余裕を持っていない状況である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】この様な状況下、より高加工度に耐え得るラミネート金属板の開発が切に望まれている。本発明は、その解決手段を提供するものであり、加工性、耐衝撃性に優れた金属板ラミネート用樹脂フィルムおよびラミネート金属板並びにその製造方法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリエステル樹脂（ポリエチレンテレフタレート系樹脂）の元来持つ加工性の良さを失わずに、より厳しい加工に耐え得る樹脂層の構造を検討した。その結果、ガラス転移点が実用温度域下限（4℃）よりも低い樹脂をポリエステル樹脂中に混合することで、結晶配向に頼ることなく、耐衝撃性向上が可能であることを見出した。結晶配向で耐

衝撃性を担わなくて良い分、必要以上に結晶配向を高める必要性が無く、高加工性を実現できる。また、加工後密着性、耐食性、フレーバー性等の必要特性も十分あることが確認された。

【0006】耐衝撃性が問題となるのは特に低温度領域である。飲料缶、食料缶などの金属缶は、流通過程で冷蔵されるケースがある。そのような環境下で缶が落下などにより衝撃を受けた場合、樹脂層が損傷を受け、下地が露出することが具体的な問題点となる。衝撃を受けたポリエステル樹脂フィルムラミネート金属板の樹脂層の破壊断面は、脆性破壊の様相を呈している。これは、ポリエステル樹脂のガラス転移点が冷蔵温度に比較して高い温度域にあるためであり、いわゆる割れるのである。衝撃による急激な変形に伴うエネルギーを吸収する部位がフィルム中に存在すれば、耐衝撃性は、著しく改善されるはずである。

【0007】本発明者らは、ポリエステル樹脂中に様々な樹脂を混合させ、試験を繰り返した。その結果、単純に割れの伝播を食い止め得る堅い物質（例えば粒状シリカ）を混合した系では、割れのエネルギーを吸収しきれない為、粒界を割れが伝播し、結果として耐衝撃性の向上は認められなかった。

【0008】一方、ガラス転移点が冷蔵温度より低い樹脂を混在させた系では、耐衝撃性の向上が顕著に認められた。これは、ガラス転移点が冷蔵温度以下の樹脂は、割れのエネルギーを弾性変形によって、ある程度吸収する為であると考えられる。そのため、多くの部位で割れが止まり、結果として、破壊断面は、さながら延性破壊の様相を呈していた。

【0009】また、単純にポリエステル樹脂層とガラス転移点が3°C以下の樹脂層をフィルムラミネートや共押し出し等により積み重ねたものは、層間剥離や加工性などの点で支障をきたす。したがって、ガラス転移点が3°C以下の樹脂は、ポリエステル樹脂中に分散している必要ある。

【0010】本発明は、上記の考え方や知見に基づいてなされたものであり、その要旨は以下の通りである。

【0011】(1) エチレンテレフタレート及び／またはエチレンイソフタレートを基本骨格としたポリエステル樹脂に、ガラス転移点が3°C以下で平均粒子径が0.01～5μmの粒状樹脂を分散させた混合樹脂からなり、該混合樹脂中に該粒状樹脂が体積比率で3～50v/o 1%の範囲で混合されていることを特徴とする金属板ラミネート用樹脂フィルム（第1発明）。

【0012】(2) ガラス転移点が3°C以下の樹脂が、ポリオレフィンであることを特徴とする前記(1)に記載の金属板ラミネート用樹脂フィルム（第2発明）。

【0013】(3) ポリオレフィンが、ポリプロピレンであることを特徴とする前記(2)に記載の金属板ラミネート用樹脂フィルム（第3発明）。

【0014】(4) 金属板の少なくとも一方の表面に、前記(1)～(3)のいずれかに記載され、かつ膜厚が10～50μmの範囲である樹脂フィルムを被覆したことを特徴とするラミネート金属板（第4発明）。

【0015】(5) 樹脂フィルムが、顔料を5～40wt%含有することを特徴とする前記(4)に記載のラミネート金属板（第5発明）。

【0016】(6) 樹脂フィルムが、押し出しラミネート法により金属板の表面に被覆されたものであることを特徴とする前記(4)または(5)に記載のラミネート金属板（第6発明）。

【0017】(7) 樹脂フィルムのフィルム面と平行な方向の面配向係数が0.01未満であることを特徴とする前記(4)～(6)のいずれかに記載のラミネート金属板（第7発明）。

【0018】(8) 金属板が、表面に付着量50～200mg/m²の金属クロム層と、金属クロム換算の付着量が3～30mg/m²のクロム酸化物層を有する電解クロメート処理鋼板であることを特徴とする前記(4)～(7)のいずれかに記載のラミネート金属板（第8発明）。

【0019】(9) 前記(4)、(5)、(7)のいずれかに記載のラミネート金属板を製造するにあたり、樹脂フィルム中のポリエステル樹脂の融点-70°C～融点+30°Cの範囲に加熱した金属板に、樹脂フィルムをラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法（第9発明）。

【0020】(10) 前記(6)に記載のラミネート金属板を製造するにあたり、前記(1)～(3)のいずれかに記載の混合樹脂を、該混合樹脂の融点+10°C～融点+40°Cの範囲に加熱し、溶融させた後、金属板の表面に押し出しラミネートすることを特徴とするラミネート金属板の製造方法（第10発明）。

【0021】(11) 金属板が、表面に付着量50～200mg/m²の金属クロム層と、金属クロム換算の付着量が3～30mg/m²のクロム酸化物層を有する電解クロメート処理鋼板であることを特徴とする前記(9)または(10)に記載のラミネート金属板の製造方法（第11発明）。

【0022】

【発明の実施の形態】第1発明において、エチレンテレフタレート及び／またはエチレンイソフタレートを基本骨格としたポリエステル樹脂とは、前記基本骨格部分がポリエステル樹脂中、60mo1%以上を占めており、他の部位で、酸成分が、各種の芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸を任意に共重合しても良い。具体的には、例えば、2,6-ナフタリンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、アジピン酸、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカジオン酸、tr

5

ans-1, 4-シクロヘキ酸ジカルボン酸などである。また、グリコール成分も、各種の脂肪族ジオール、芳香族ジオールを共重合しても良い。具体的には、例えば、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、*trans-1, 4-*シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、*p*-キシレングリコール、*cis-1, 4-*シクロヘキサンジメチル、プロピレングリコール、ブチレングリコールなどである。

【0023】第1発明に記載する混合するガラス転移点が3°C以下の樹脂は、耐衝撃性向上の観点、その他の諸特性に悪影響を与えないという観点から、平均粒子径が0.01~5μm、混合樹脂中の体積比率が3~50v/o 1%の範囲にあることが必要である。また、さらには、平均粒子径0.05~0.5μm、体積比率が5~20v/o 1%の範囲が良い。平均粒子径、体積比率の下限値は、耐衝撃性の向上に有効に寄与するという観点から規定され、上限値は、加工性に悪影響を与えないという観点から規定される。また、ガラス転移点が3°C以下であるのは、流通過程での金属缶の冷蔵温度が4°Cである為、ガラス転移点が冷蔵温度より低い3°C以下の樹脂を混在させることによって耐衝撃性を向上できるためである。

【0024】本発明のガラス転移点が3°C以下の樹脂は、特に限定されるものではないが、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸n-アロビル、ポリアクリル酸イソブチル、ポリアクリル酸n-ブチル、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリブタジエン、ポリアセタールなどである。また、ガラス転移点が3°C以下の樹脂は、1種でも良いし、2種以上混合しても良い。

【0025】また、本発明の効果を妨げない限り、混合樹脂に相溶化剤、滑剤、可塑剤、帯電防止剤、耐候剤を添加しても良い。それぞれの添加剤を加えることにより、それぞれの公知の効果が得られ、用途に応じて、より好ましいものを提供できる。

【0026】第2発明において、ガラス転移点が3°C以下の樹脂をポリオレフィンと規定したのは、加工性の観点から、より好ましい樹脂種であるからであり、さらに第3発明で、ポリオレフィンをポリプロピレンと規定したのは、もっとも好ましい樹脂種であるからである。

【0027】第4発明において、膜厚が10~50μmの範囲に規定される理由は、上限値は経済的な観点、下限値は、耐衝撃性、加工性の観点からである。すなわち、膜厚が10μm以上になると耐衝撃性、加工性がより優れるが、膜厚が50μmを超えると樹脂フィルムのコストが上昇し、また耐衝撃性、加工性の向上効果が飽和するためである。

10

20

30

40

50

【0028】第5発明において、顔料を5~40wt%に規定したのは、5wt%未満では所望の色調を得ることができず、40wt%を超えると加工性が低下するためである。

【0029】顔料の種類は特に限定されるものではないが、本発明の効果を妨げない限り、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、エアロジル、二酸化チタン、亜鉛華、グロスホワイト、アルミナホワイト、炭酸マグネシウム、カーボンブラック、マグネットアイ、コバルトブルー、ベンガラ等を適宜使用し、金属ラミネート板あるいは、金属缶を好ましい色調に仕上げることが可能となる。

【0030】第6発明において、樹脂フィルムが押出しラミネート法により被覆されたものに限定される理由は、ラミネート時の気泡巻き込みを防止する観点で、押し出しラミネート法が優れるからである。一般的なフィルムラミネート方式では、特にラミネート速度が上昇するにしたがって、気泡が巻き込まれやすくなる。巻き込まれた気泡は、単に下地金属板との密着力低下を引き起こすだけでなく、耐衝撃性にも悪影響を与える。本発明者らは、衝撃に対して、気泡の際部に応力集中が起こるため、この部分が脆くフィルム破壊の起点となっていることを突き止めている。さらに、樹脂をフィルム成形してラミネートする工程と、樹脂を直接押出してラミネートする工程との差より生じる製造コストの差も押し出し法の利点である。

【0031】第7発明において、樹脂フィルムのフィルム面と平行な方向の面配向係数を0.01未満と規定したのは、この範囲のものは特に加工性が優れるためである。面配向係数の上昇に伴い加工度は劣ってくる。これは、先述したように配向結晶が塑性変形を妨げる為であるが、本発明の面配向係数の範囲であれば、実質的に加工性に悪影響を与えないレベルである。

【0032】また、第7発明の面配向係数の領域でも、従来技術に比較して、充分優れる耐衝撃性を有するが、要求される加工性と耐衝撃性を考慮して、意図的に面配向係数を0.01超えに上げ、さらに優れた耐衝撃性を得ることも可能である。

【0033】本発明の金属板は特に限定されないが、成形性の点で鉄やアルミニウムなどを素材とする金属板が好ましい。鉄を素材とする金属板の場合、その表面に接着性や耐腐食性を改良する為、無機酸化物被膜層、例えばクロム酸処理、リン酸処理、クロム酸/リン酸処理、電解クロム酸処理、クロメート処理、クロムクロメート処理などで代表される化成処理被覆層を設けてもよい。また、展延性金属メッキ層、例えばニッケル、スズ、亜鉛、アルミニウム、砲金、真ちゅうなどのメッキ層を設けてもよい。スズメッキの場合0.5~15mg/m²、ニッケルまたはアルミニウムの場合1.8~20g/m²のメッキ量を有するものが好ましい。

【0034】鉄を素材とする金属板の場合、第8、第1

1発明に規定する電解クロメート処理鋼板が、フィルムとの密着性、耐食性、製造コストの観点から特に好ましい。第8、第11発明において、金属クロム層の金属クロム量の下限を 50 mg/m^2 と規定したのは、 50 mg/m^2 以上になると耐食性、加工後密着性がより優れるからであり、上限を 200 mg/m^2 に規定したのは、 200 mg/m^2 を超えると耐食性、加工後密着性の向上効果が飽和し、逆に製造コスト上昇するからである。クロム酸化物中のクロム量の金属クロム換算量の下限を 3 mg/m^2 と規定したのは、 3 mg/m^2 未満になると密着性がより優れるからであり、上限を 30 mg/m^2 に規定したのは 30 mg/m^2 を超えると色調が悪化するからである。

【0035】第9発明において、金属板の加熱温度の下限をポリエステル樹脂の融点-70°Cと設定したのは、下限値未満では、金属板との密着力が十分でないためであり、上限値をポリエステル樹脂の融点+30°Cと設定したのは、上限値を超えるとフィルム層がラミネートホールに融着してしまうためである。

【0036】第10発明において、混合樹脂の溶融温度を混合樹脂の融点(T_m)に対して、 $T_m + 10^\circ\text{C}$ 以上、 $T_m + 40^\circ\text{C}$ 以下と規定したのは、 $T_m + 10^\circ\text{C}$ 未満では、樹脂の粘度が著しく劣る為、品質安定性、生産性に劣る為であり、 $T_m + 40^\circ\text{C}$ を超えると、ラミネートホールへの密着、気泡の混入、樹脂の劣化などが問題となる為である。

【0037】さらに、本発明においては、本発明の効果を妨げない限り、プライマー層を金属板との密着層として設けても良い。本発明のラミネート金属板は、樹脂層と金属板の一次密着性、加工後密着性とも優れたものであるが、より厳しい腐食環境、あるいはより優れた密着性が要求される環境下では、プライマー層を設けて、要求に応じた特性を付与できる。例えば、金属缶として使用する場合、より腐食性の強い内容物を充填すると、樹脂層を通して、内容物が金属板との界面に侵入し、金属板を腐食させ、フィルムとの密着性が劣化する可能性がある。このような場合、適切なプライマー層を設けることにより樹脂層の剥離を防ぐことが可能となる。

【0038】プライマーの種類は特に限定されるものではないが、公知のプライマー層を用いることにより、公知の効果が発現される。また、プライマー層の形成方法は特に限定されるものではないが、金属板にプライマースプレーを塗布-乾燥、あるいは、本発明のフィルムにプライマースプレーを塗布-乾燥してもよく、あるいは金属板にプライマーフィルムをラミネートしても良いし、さらには、本発明のフィルムとプライマー層を貼り合わせたフィルムをラミネートしても良い。

【0039】本発明の金属板ラミネート用樹脂フィルムは、絞り成形やしごき成形によって製造されるツーピース金属缶の内面被覆用途に好適に使用することができ

る。また、本発明の前記フィルムは、ツーピース缶の蓋部分、あるいはスリーピース缶の胴、蓋、底の被覆用としても良好な金属接着性、成形性を有するため、この用途にも好ましく使用することができる。

【0040】前記フィルムを被覆したラミネート金属板は、加工性、耐衝撃性に優れるので、材料のゲージダウンが進み、特に過酷な成形を強いられる薄肉深絞り缶用途へ使用する材料として好適である。

【0041】

【実施例】<実施例1>通電加熱方式で加熱した、TFS(厚さ0.18mm、テンパー度DR9、金属クロム層 80 mg/m^2 、クロム酸化物層 15 mg/m^2 (金属クロム換算))の両面に、膜厚8~45μmの樹脂フィルムを熱圧着した後、水中急冷する熱接着法でラミネート金属板を得た。供試フィルムを表1、ラミネート条件を表2に示す。

【0042】前記で得たラミネート金属板の面配向係数を調査した。また、前記で得たラミネート金属板を、製缶加工し、歪み取り熱処理を施して供試缶を作製し、製缶した缶体のフィルムの加工性、耐衝撃性を調査した。

【0043】調査方法の詳細を以下に記載する。

(1) 製缶加工

ラミネート金属板を、以下の条件で第一段絞り、再絞りを行い薄肉化深絞り缶を得た。

・第一段絞り

プランク径…150~160mm

1段絞り…絞り比1.65

・再絞り

第1次再絞り…絞り比：1.25

30 第2次再絞り…絞り比：1.25

再絞り工程のダイスコーナー部の曲率半径：0.4mm

再絞り時のしづ押さえ加重…4000kg

・缶胴部の平均薄肉化率

成形前のラミネート金属板の厚さに対し40~55%

【0044】(2) 歪取り熱処理

製缶加工に伴い導入されたフィルムの加工歪をフィルム融点-15°Cの熱環境下で30秒間加熱保持した後に急速冷した。

【0045】(3) フィルム加工性

40 フィルムの損傷を伴うことなく製缶加工できる限界によって、下記のごとく評点をつけた。

限界加工度(薄肉化率)	評点
-------------	----

薄肉化率40%の成形不可 : 1 (劣)

薄肉化率40%まで成形可 : 2 ↑

薄肉化率45%まで成形可 : 3

薄肉化率50%まで成形可 : 4 ↓

薄肉化率55%まで成形可 : 5 (優)

【0046】(4) 耐衝撃性評価

歪取り熱処理を施した缶体(薄肉化率40%)にネック加工を施し、缶体中に、水を充填して蓋を取りつけ巻き

締めた後、缶底に、ポンチで衝撃を与えた。次に蓋をあけ、缶内部に、被衝撃部が浸るよう、3%食塩水を充填し、2分浸漬後、液中に浸した白金電極と缶金属部に6Vの負荷をかけ、さらに5分後の電流値を読みとり、以下のように評価した。

試験結果 : 評価

電流値が10mA以上 : ×

電流値が1mA以上~10mA未満: ○

電流値が1mA未満 : ◎

【0047】(5) 面配向係数

アッベ屈折計を用い、光源はナトリウム/D線、中間液はヨウ化メチレン、温度は25°Cの条件で屈折率を測定して、フィルム面の金属板長手方向の屈折率Nx、フ*

* イルム面の金属板幅方向の屈折率Ny、フィルムの厚み方向の屈折率Nzを求め、下式から面配向係数Nsを算出した。

$$\text{面配向係数} (Ns) = (Nx + Ny) / 2 - Nz$$

【0048】(6) 融点(Tm)測定方法

混合樹脂(ポリエステル樹脂)を結晶化させ、示差走査熱量計(パーキン・エルマー社製DSC-2型)により、10°C/minの昇温速度でポリエステル樹脂の融点を測定した。

10 【0049】調査結果を表2に示す。

【0050】

【表1】

供試 フィルム	フィルム 厚み (μm)	ポリエステル樹脂		樹脂種	コンバウンド樹脂*2)			延伸 区分
		樹脂種 *1)	融点 (°C)		ガラス転移点 (°C)	平均粒径体積比率 (μm) (vol%)		
発明例1	25	PET/I12	227	ポリプロピレン	-20	0.2	10	無延伸
発明例2	25	PET/I5	240	ポリプロピレン	-20	0.2	10	無延伸
発明例3	25	PET/I17.5	215	ポリプロピレン	-20	0.2	10	無延伸
発明例4	25	PET	250	ポリプロピレン	-20	0.2	10	無延伸
発明例5	25	PET	250	ポリプロピレン	-20	0.02	10	無延伸
発明例6	25	PET	250	ポリプロピレン	-20	0.6	10	無延伸
発明例7	25	PET	250	ポリプロピレン	-20	4.5	10	無延伸
発明例8	45	PET	250	ポリプロピレン	-20	0.2	10	無延伸
発明例9	13	PET	250	ポリプロピレン	-20	0.2	10	無延伸
発明例10	25	PET	250	ポリプロピレン	-20	0.2	3	無延伸
発明例11	25	PET	250	ポリプロピレン	-20	0.2	48	無延伸
発明例12	25	PET	250	ポリプロピレン	-20	0.2	3	2軸延伸
発明例13	25	PET	250	低密度ポリエチレン	-120	0.2	10	無延伸
発明例14	25	PET	250	高密度ポリエチレン	-120	0.2	10	無延伸
発明例15	25	PET	250	ホリゴ化ビニリデン	-18	0.2	10	無延伸
発明例16	25	PET	250	ホリアクリル酸エチル	-22	0.2	10	無延伸
発明例17	25	PET	250	ポリクロロブロモエチレン	-20	0.2	10	無延伸
発明例18	25	PET	250	ホリック化ビニリデン	-39	0.2	10	無延伸
発明例19	25	PET	250	ポリブタジエン	-85	0.2	10	無延伸
発明例20	25	PET	250	ホリアセタル	-50	0.2	10	無延伸
比較例1	25	PET	250	なし	-	-	-	無延伸
比較例2	25	PET/I12	227	なし	-	-	-	無延伸
比較例3	25	PET/I5	240	なし	-	-	-	無延伸
比較例4	25	PET/I17.5	215	なし	-	-	-	無延伸
比較例5	25	PET	250	ポリプロピレン	-20	0.003	10	無延伸
比較例6	25	PET	250	ポリプロピレン	-20	5.5	10	無延伸
比較例7	8	PET	250	ポリプロピレン	-20	0.2	10	無延伸
比較例8	25	PET	250	ポリプロピレン	-20	0.2	1	無延伸
比較例9	25	PET	250	ポリプロピレン	-20	0.2	55	無延伸
比較例10	25	PET	250	ホリスチレン	98	0.2	10	無延伸
比較例11	25	PET	250	ホリカーボネート	140	0.2	10	無延伸
比較例12	25	PET	250	ホリエチレンナフタレート	113	0.2	10	無延伸
比較例13	25	PET	250	ホリ酢酸ビニル	32	0.2	10	無延伸

*1) PET/I12: エチレンテレフタレート/エチレンイソフタレート共重合樹脂(エチレンイソフタレート比率 12mol%)

PET/I5: エチレンテレフタレート/エチレンイソフタレート共重合樹脂(エチレンイソフタレート比率 5mol%)

PET/I17.5: エチレンテレフタレート/エチレンイソフタレート共重合樹脂(エチレンイソフタレート比率 17.5mol%)

PET: エチレンテレフタレート樹脂

*2) ポリエステル樹脂に混合した樹脂

【0051】

※ ※ 【表2】

11

12

鋼板区分	供試フィルム	ポリエチル樹脂 融点(℃)	ラミネート温度 (℃)	面配向係数	加工性	耐衝撃性
発明例20	発明例1	227	202	0	5	◎
発明例21	発明例2	240	215	0	5	◎
発明例22	発明例3	215	190	0	5	◎
発明例23	発明例4	250	225	0	5	◎
発明例24	発明例4	250	275	0	5	◎
発明例25	発明例4	250	255	0	5	◎
発明例26	発明例4	250	240	0	5	◎
発明例27	発明例4	250	185	0	5	◎
発明例28	発明例5	250	226	0	4	○
発明例29	発明例6	250	225	0	4	◎
発明例30	発明例7	250	225	0	4	◎
発明例31	発明例8	250	225	0	5	◎
発明例32	発明例9	250	225	0	3	○
発明例33	発明例10	250	225	0	5	○
発明例34	発明例11	250	225	0	4	◎
発明例35	発明例12	250	228	0.015	4	◎
発明例36	発明例12	250	231	0.005	5	◎
発明例37	発明例13	250	225	0	4	◎
発明例38	発明例14	250	225	0	4	◎
発明例39	発明例15	250	225	0	3	○
発明例40	発明例16	250	225	0	3	○
発明例41	発明例17	250	225	0	3	○
発明例42	発明例18	250	225	0	3	○
発明例43	発明例19	250	225	0	4	◎
発明例44	発明例20	250	225	0	3	○
比較例14	比較例1	250	225	0	5	×
比較例15	比較例2	227	202	0	5	×
比較例16	比較例3	240	215	0	5	×
比較例17	比較例4	215	190	0	5	×
比較例18	比較例5	250	225	0	5	×
比較例19	比較例6	250	225	0	2	◎
比較例20	比較例7	250	225	0	2	×
比較例21	比較例8	250	225	0	5	×
比較例22	比較例9	250	225	0	2	◎
比較例23	比較例10	250	225	0	3	×
比較例24	比較例11	250	225	0	3	×
比較例25	比較例12	250	225	0	3	×
比較例26	比較例13	250	225	0	3	×
比較例27	発明例4	250	170	0	—	—
比較例28	発明例4	250	285	0	—	—

【0052】表1、2から以下のことが判る。発明例1～4は、エチレンテレフタレートとエチレンイソフタレートの共重合比を変えたフィルムであり、これを本発明のラミネート条件でラミネートした発明例20～23は、成形性、耐衝撃性とも極めて良好である。

【0053】発明例23～27は、発明例4のフィルムをラミネート条件を本発明の範囲内で振ったものであり、成形性、耐衝撃性とも極めて良好である。一方、比較例27は、発明例4のフィルムを本発明のラミネート温度範囲の下限を下回る条件でラミネートしたため、ラミネートロールに触着して、評価不能であった。また、比較例28は、発明例4のフィルムを本発明のラミネート温度範囲の上限を超える条件でラミネートしたため、ラミネートロールに触着して、評価不能であった。

* 【0054】発明例5～7は、混合するガラス転移点が3℃以下の樹脂の粒径を、本発明の範囲内で振ったものである。これを本発明のラミネート条件でラミネートした発明例28～30は、良好な加工性、耐衝撃性を示した。発明例5は、混合する樹脂の粒径が下限に近いために耐衝撃性向上に対する寄与度が低いため、これをラミネートした発明例28は、耐衝撃性の評価が○となっている。また、発明例6、7は、本発明の範囲の粒径であるが、特に望ましい範囲を外れるので、これをラミネートした発明例29、30は、加工性の評点が4となっている。

【0055】一方、比較例5のフィルムは、混合する樹脂の粒径が本発明の下限を下回る為、これをラミネートした比較例18は、耐衝撃性に劣る。また、比較例6は、本発明の粒径の範囲の上限を超えており、これ

をラミネートした比較例19は、加工性に劣る。

【0056】発明例8、9は、フィルムの膜厚を本発明の範囲で振ったものである。これを、本発明のラミネート方法でラミネートした発明例31、32は、いずれも良好な性能を示す。発明例9は、フィルムの膜厚が本発明の下限に近い為、これをラミネートした発明例32は、発明例31に比べて、加工性、耐衝撃性とも、若干劣る。

【0057】一方、比較例7のフィルムをラミネートし、膜厚が本発明範囲を下回る比較例20は加工性、耐衝撃性とも劣る。

【0058】発明例10、11は、混合するガラス転移点が3°C以下の樹脂の体積比率を、発明の範囲内で振ったものである。これを本発明のラミネート条件でラミネートした発明例33、34は、良好な加工性、耐衝撃性を示した。発明例10は、混合する樹脂の体積比率が下限に近いために耐衝撃性向上に対する寄与度が低く、これをラミネートした発明例33は、耐衝撃性の評価が○となっている。また、発明例11は、本発明の範囲の体積比率であるが、特に望ましい範囲を外れるので、これをラミネートした発明例34は、成形性の評点が4となっている。

【0059】一方、比較例8のフィルムは、混合する樹脂の体積比率が本発明の下限を下回る為、これをラミネートした比較例21は、耐衝撃性に劣る。また、比較例9は、本発明の体積比率の範囲の上限を超えており、これをラミネートした比較例22は、加工性に劣る。

【0060】発明例12は、2軸延伸法で製膜した本発明のフィルムで有り、これをラミネートした発明例35、36は、いずれも良好な性能を示す。発明例35は、面配向係数が0.015であり、加工性が若干劣る。しかしながら、本実施例の評価法より厳しい耐衝撃性試験を行った結果、面配向係数が低いものと比較して耐衝撃性が若干上回ることが確認された。発明例36は、第7発明の範囲の面配向係数を持つものであり、加工性、耐衝撃性とも極めて良好である。

【0061】発明例13、14、19は、混合樹脂がポリプロピレン以外のポリオレフィンであり、これをラミネートした発明例37、38、43は、混合樹脂がポリプロピレンのフィルムをラミネートした発明例23と比較すると加工性が若干劣るもの、充分良好な加工性、耐衝撃性を有する。また、発明例15～18、20は、混合樹脂がポリオレフィン以外で、ガラス転移点が3°C以下の本発明の範囲にある樹脂を用いた例である。これらのフィルムをラミネートした発明例39～42、44は、加工性は若干劣るもの、良好な加工性、耐衝撃性を有する。

【0062】一方、比較例10～13は混合樹脂のガラ

ス転移点が、本発明の範囲を外れる為、これをラミネートした比較例23～26は、耐衝撃性が劣る。

【0063】また、比較例1～4は、エチレンテレフタレートとエチレンイソフタレートの共重合比を変えたフィルム自身で、本発明の樹脂を混合しない例である。これらのフィルムをラミネートした比較例14～17は、加工性は優れるものの、耐衝撃性が劣る。

【0064】<実施例2>TFS(厚さ0.18mm、テンパー度DR9、金属クロム層80mg/m²、クロム酸化物層15mg/m²(金属クロム換算))の片面に、通常の押出し法で膜厚が、9～44μmになるよう押出し、直後水中急冷し、ラミネート金属板を得た。供試樹脂の種類、押出しラミネート時の樹脂溶融温度を表3および表4に示す。樹脂溶融温度は表5にも示した。

【0065】前記で得たラミネート金属板を、製缶加工し、歪取り熱処理を施して供試缶を作製し、製缶した缶体のフィルムの加工性、耐衝撃性を調査した。

【0066】(1) 製缶加工

ラミネート金属板を、実施例1と同様の条件で製缶加工を施した。

【0067】(2) 歪取り熱処理

実施例1と同様の条件で歪取り熱処理を施した。

【0068】(3) フィルム加工性

実施例1と同様の条件でフィルム加工性を評価した。

【0069】(4) 耐衝撃性評価

歪取り熱処理を施した缶体(薄肉化率43%)にネック加工を施し、缶体内に、水を充填して蓋を取りつけ巻き締めた後、缶底にポンチで衝撃を与えた。次に蓋を開け、缶内部に、被衝撃部が浸るように、3%食塩水を充填し、2分浸漬後、液中に浸した白金電極と缶金属部に6Vの負荷をかけ、さらに5分後の電流値を読み取り、実施例1と同様にして耐衝撃性を評価した。

【0070】(5) 膜厚

電磁膜厚計(ヘルムートフィッシャー社製、パーマースコープM-11D)にて、フィルム膜厚を測定した。

【0071】(6) 面配向係数

実施例1と同様にしてフィルムの面配向係数を算出した。

【0072】(7) 融点(T_m)測定方法

混合樹脂(ポリエステル樹脂)を結晶化させ、実施例1と同様にして混合樹脂の融点(ポリエステル樹脂の融点)を測定した。

【0073】調査結果を表5に示す。但し、フィルム膜厚は表3および表4に示した。樹脂融点は表3と表4にも示した。

【0074】

【表3】

供試 樹脂	フィルム 厚み (μm)	供給樹脂				(ポリエスチル樹脂融点 ($^{\circ}\text{C}$))	混合樹脂 溶融温度 ($^{\circ}\text{C}$)
		ポリエスチル樹脂 樹脂種 *1)	樹脂種 ガラス転移点($^{\circ}\text{C}$)	平均粒径(μm)	体積比率(vol%)		
発明例1	26	PET/112	ポリワロビン	-20	0.1	10	227
発明例2	26	PET/15	ポリワロビン	-20	0.1	10	240
発明例3	26	PET/117.5	ポリワロビン	-20	0.1	10	215
発明例4	26	PET	ポリワロビン	-20	0.1	10	250
発明例5	26	PET	ポリワロビン	-20	0.03	10	250
発明例6	26	PET	ポリワロビン	-20	0.7	10	250
発明例7	26	PET	ポリワロビン	-20	4.5	10	250
発明例8	44	PET	ポリワロビン	-20	0.1	10	250
発明例9	14	PET	ポリワロビン	-20	0.1	10	250
発明例10	26	PET	ポリワロビン	-20	0.1	3	250
発明例11	26	PET	ポリワロビン	-20	0.1	48	250
発明例12	26	PET	低密度ポリエチレン	-120	0.1	10	250
発明例13	26	PET	高密度ポリエチレン	-120	0.1	10	250
発明例14	26	PET	ポリ塩化ビニリデン	-18	0.1	10	250
発明例15	26	PET	ポリアクリル酸エチル	-22	0.1	10	250
発明例16	26	PET	ポリクロロフルオロエチレン	-20	0.1	10	250
発明例17	26	PET	ポリワロビンヒドリデン	-39	0.1	10	250
発明例18	26	PET	ポリワロビン	-85	0.1	10	250
発明例19	26	PET	ポリアセタール	-50	0.1	10	250

*1) PET/112:エチレンテレフタレート/エチレンイソブタレート共重合樹脂 (エチレンイソブタレート比率 12mol%)

PET/15:エチレンテレフタレート/エチレンイソブタレート共重合樹脂 (エチレンイソブタレート比率 5mol%)

PET/117.5:エチレンテレフタレート/エチレンイソブタレート共重合樹脂 (エチレンイソブタレート比率 17.5mol%)

*2) ポリエスチル樹脂に混合した樹脂

供試 樹脂	フィルム 厚み (μm)	供給樹脂		混合樹脂		混合樹脂融点 (°C)	混合樹脂 溶融温度 (°C)
		ポリエスチル樹脂 樹脂種(*1)	ガラス転移点(°C)	コノハグンド樹脂 *2)	平均粒径(μm)	体積比率(%)	
比較例1	26	PET	なし	—	—	—	250
比較例2	26	PET/12	なし	—	—	—	227
比較例3	26	PET/15	なし	—	—	—	240
比較例4	26	PET/17.5	なし	—	—	—	215
比較例5	26	PET	ポリアセチレン	-20	0.003	10	250
比較例6	26	PET	ポリワロヒド	-20	5.5	10	250
比較例7	9	PET	ポリワロヒド	-20	0.2	10	250
比較例8	26	PET	ポリワロヒド	-20	0.2	1	250
比較例9	26	PET	ポリワロヒド	-20	0.2	55	250
比較例10	26	PET	ポリスチレン	98	0.2	10	250
比較例11	26	PET	ホリカーボキート	140	0.2	10	250
比較例12	26	PET	ポリエレシナフタート	113	0.2	10	250
比較例13	26	PET	ホリ酢酸ヒニト	32	0.2	10	250

*1) PET/12: エチレンテレフタート共重合樹脂 (エチレンイソブタレート比率 12mol%)
 PET/15: エチレンテレフタート/エチレンイソブタレート共重合樹脂 (エチレンイソブタレート比率 5mol%)
 PET/17.5: エチレンテレフタート/エチレンイソブタレート共重合樹脂 (エチレンイソブタレート比率 17.5mol%)
 PET: エチレンテレフタート樹脂

*2) ポリエスチル樹脂に混合した樹脂

鋼板区分	供試樹脂	混合樹脂 融点(℃)	混合樹脂 溶融温度(℃)	面配向係数	加工性	耐衝撃性
発明例20	発明例1	227	247	0	5	◎
発明例21	発明例2	240	260	0	5	◎
発明例22	発明例3	215	235	0	5	◎
発明例23	発明例4	250	270	0	5	◎
発明例28	発明例5	250	270	0	4	○
発明例29	発明例6	250	270	0	4	◎
発明例30	発明例7	250	270	0	4	◎
発明例31	発明例8	250	270	0	5	◎
発明例32	発明例9	250	270	0	3	○
発明例33	発明例10	250	270	0	5	○
発明例34	発明例11	250	270	0	4	◎
発明例35	発明例12	250	270	0	4	◎
発明例36	発明例13	250	270	0	4	◎
発明例37	発明例14	250	270	0	3	◎
発明例38	発明例15	250	270	0	3	◎
発明例39	発明例16	250	270	0	3	◎
発明例40	発明例17	250	270	0	3	◎
発明例41	発明例18	250	270	0	4	◎
発明例42	発明例19	250	270	0	3	◎
比較例14	比較例1	250	270	0	5	×
比較例15	比較例2	227	247	0	5	×
比較例16	比較例3	240	260	0	5	×
比較例17	比較例4	215	235	0	5	×
比較例18	比較例5	250	270	0	5	×
比較例19	比較例6	250	270	0	2	◎
比較例20	比較例7	250	270	0	2	×
比較例21	比較例8	250	270	0	5	×
比較例22	比較例9	250	270	0	2	◎
比較例23	比較例10	250	270	0	3	×
比較例24	比較例11	250	270	0	3	×
比較例25	比較例12	250	270	0	3	×
比較例26	比較例13	250	270	0	3	×

【0077】表3～5から以下のことが判る。発明例1～4は、エチレンテレフタレートとエチレンイソフタレートの共重合比を変えた樹脂を用いたもので、これらのフィルムをラミネートした20～23は、成形性、耐衝撃性とも極めて良好である。

【0078】発明例5～7は、ガラス転移点3℃以下の樹脂の粒径を、発明の範囲内で振ったものである。これらのフィルムをラミネートした発明例28～30は、良好な加工性、耐衝撃性を示した。発明例5は、樹脂の粒径が下限に近いために耐衝撃性向上に対する寄与度が低く、これをラミネートした発明例28は耐衝撃性の評価が○となっている。また、発明例6、7は、本発明の範囲の粒径であるが、特に望ましい範囲には無いので、これをラミネートした発明例29、30は、加工性の評点が4となっている。

【0079】一方、比較例5は、樹脂の粒径が本発明の下限を下回る為、これをラミネートした比較例18は耐衝撃性に劣る。また、比較例6は、本発明の粒径の範囲の上限を超えてるので、これをラミネートした19は、加工性に劣る。

【0080】発明例8、9は、膜厚を本発明の範囲で振ったものである。これをラミネートした発明例31、32は、

* 2は、いずれも良好な性能を示す。発明例9は、樹脂層の膜厚が本発明の下限に近い為、これをラミネートした発明例32は、発明例31に比べて、加工性、耐衝撃性とも、若干劣る。一方、比較例7のフィルムをラミネートし、膜厚が本発明範囲を下回る比較例20は、加工性、耐衝撃性とも劣る。

【0081】発明例10、11は、ガラス転移点が3℃以下の樹脂の体積比率を、本発明の範囲内で振ったものである。これをラミネートした発明例33、34は、良好な加工性、耐衝撃性を示した。発明例10は、体積比率が本発明の範囲の下限に近いために耐衝撃性向上に対する寄与度が低く、これをラミネートした発明例33は、耐衝撃性の評価が○となっている。また、発明例11は、本発明の範囲の体積比率であるが、特に望ましい範囲には無いので、これをラミネートした発明例34は、成形性の評点が4となっている。

【0082】一方、比較例8のフィルムは、体積比率が本発明の下限を下回る為、これをラミネートした比較例21は、耐衝撃性に劣る。また、比較例9は、本発明の体積比率の範囲の上限を超えてるので、これをラミネートした比較例22は、加工性に劣る。

【0083】発明例12、13、18は、混合樹脂がボ

21

リプロピレン以外のポリオレフィンであり、これをラミネートした発明例35、36、41は、混合樹脂としてポリプロピレンを使用した樹脂をラミネートした発明例23と比較すると加工性が若干劣るもの、充分良好な加工性、耐衝撃性を有する。また、発明例14～17、19は、混合樹脂として、ポリオレフィン以外で、ガラス転移点が3°C以下の本発明の範囲にある樹脂を用いた例である。これらの樹脂を本発明の法の条件でラミネートした発明例37～40、42は、混合樹脂にポリオレフィンを用いた場合に比べて、加工性は、若干劣るもの、良好な加工性、耐衝撃性を有する。

【0084】一方、比較例10～13は混合樹脂のガラス転移点が、本発明の範囲を外れる為、これらの樹脂をラミネートした比較例23～26は、耐衝撃性が劣る。

【0085】また、比較例1～4は、エチレンテレフタレートとエチレンイソフタレートの共重合比を変えたフ

10

22

イルム単身で、本発明の樹脂を混合しないものである。そのため、これらの樹脂をラミネートした比較例14～17は、加工性は優れるものの、耐衝撃性が劣る。

【0086】

【発明の効果】本発明によれば、加工性、耐衝撃性に優れた金属板ラミネート用樹脂フィルムおよびラミネート金属板並びにその製造方法が得られる。

【0087】本発明のラミネート金属板は、絞り成形やしごき成形によって製造されるツーピース金属缶用途に好適に使用することができる。また、ツーピース缶の蓋部分、あるいはスリーピース缶の胴、蓋、底用鋼板と好ましく使用することができる。

【0088】また、本発明のラミネート金属板は、材料のゲージダウンが進み、特に過酷な成形を強いられる薄肉深絞り缶用途へ使用する材料としても好適である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 29 K 67:00		B 29 K 67:00	
105:22		105:22	
B 29 L 22:00		B 29 L 22:00	
(72) 発明者 山中 洋一郎	東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内	F ターム(参考)	4F100 AA22B AB01B AK03A AK03C AK03H AK07A AK07C AK07H AK41C AK42A BA02 BA03 BA06 CA13A CA13C CA23A CA23C DA01 DE01A DE01C DE01H EC032 EH172 EH71B EJ421 EJ69B GB16 JA05A JA05C JA20 JA20A JA20C JK06 JK10 JL01 YY00A YY00C
(72) 発明者 鈴木 威	東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内	4F211 AA24 AD03 AD05 AG01 AG03 AH55 TA01 TA13 TC04 TD11 TH06 TH22 TJ09 TN86 TQ03 TQ11	
(72) 発明者 余村 吉則	東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内	4J002 AC032 BB032 BB122 BD102 BD122 BG042 BL012 CB002 CF061 DA036 DE076 DE096 DE106 DE116 DE136 DE146 DE236 FD096 GG01 GG02	
(72) 発明者 森 慎一郎	東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内		
(72) 発明者 渡辺 真介	東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内		

Printed: Monday, February 21, 2005 7:57:01 PM

CLAIMS [Claim(s)]

[Claim 1] The resin film for a metal plate lamination characterized by for a glass transition point becoming polyester resin which made ethylene terephthalate and/or ethylene isophthalate the basic frame from the mixed resin which distributed the granular resin whose mean particle diameter is 0.01-5 micrometers below 3 degrees C, and mixing this granular resin in 3 - 50vol% at the rate of a volume ratio in this mixed resin.

[Claim 2] The resin film for a metal plate lamination according to claim 1 with which a glass transition point is characterized by resin 3 degrees C or less being polyolefine.

[Claim 3] The resin film for a metal plate lamination according to claim 2 with which polyolefine is characterized by being polypropylene.

[Claim 4] The lamination metal plate characterized by having been indicated on one [at least] front face of a metal plate by either of claims 1-3, and covering the resin film which is the range whose thickness is 10-50 micrometers.

[Claim 5] a resin film -- a pigment -- 5 - 40wt% -- the lamination metal plate according to claim 4 characterized by containing.

[Claim 6] The lamination metal plate according to claim 4 or 5 with which a resin film is characterized by being covered with the extrusion laminating method on the surface of a metal plate.

[Claim 7] The lamination metal plate according to claim 4 to 6 characterized by the plane orientation multiplier of a direction parallel to the film plane of a resin film being less than 0.01.

[Claim 8] The lamination metal plate according to claim 4 to 7 with which a metal plate is characterized by being the electrolytic chromate treatment steel plate with which the coating weight of the chromium metal layer of coating weight 50 - 200 mg/m² and chromium metal conversion has the chromic-acid ghost layer of 3 - 30 mg/m² at a front face.

[Claim 9] The manufacture approach of the lamination metal plate which is characterized by laminating a resin film in the metal plate heated in the range of the melting point of -70 degrees C of the polyester resin in a resin film - +30-degree C melting point in manufacturing a lamination metal plate given in either of claims 4, 5, and 7.

[Claim 10] The manufacture approach of the lamination metal plate characterized by extruding and laminating on the front face of a metal plate after making the range of the melting point of +10 degrees C of this mixed resin - +40-degree C melting point heat and carry out melting of the mixed resin according to claim 1 to 3 in manufacturing a lamination metal plate according to claim 6.

[Claim 11] The manufacture approach of a lamination metal plate according to claim 9 or 10 that a metal plate is characterized by being the electrolytic chromate treatment steel plate with which the coating weight of the chromium metal layer of coating weight 50 - 200 mg/m² and chromium metal conversion has the chromic-acid ghost layer of 3 - 30 mg/m² at a front face.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. *** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is excellent in workability and shock resistance, and relates to the manufacture approach at the resin film for a metal plate lamination which can be equal to severe fabrication, and a lamination metal plate list.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as a charge of metal-can material which has forced severe shaping like a light-gage deep-drawing can, the metal plate which mainly covered

Printed: Monday, February 21, 2005 7:57:01 PM

polyethylene terephthalate system resin is used from viewpoints, such as a moldability, shock resistance, food-sanitation-hygine nature, corrosion resistance, and flavor nature, (JP,59-232852,A etc.). ** and many engine performance are designed by that a polyethylene terephthalate system resin film controls the crystal orientation of a film by a lamination technique etc. in addition to the food-sanitation-hygine nature and flavor-proof nature which it has originally to the field which may fill the military requirement of a can (JP,5-269920,A, JP,6-320669,A). This technique can be adapted in the present processing level.

[0003] However, in the field concerned, the gage down of an ingredient is advancing and it is thought every year that this inclination will continue. This is exactly that future still severer workability is required. When [appropriate] it is alike and severer processing is presented by said present polyethylene terephthalate system resin carried out, it is difficult to reconcile workability and shock resistance. Specifically, workability and shock resistance are because it is the factor for which it depends on the crystal amount of preferred orientation (plane orientation) of a resin layer greatly. That is, when a crystal orientation component increases in a resin layer, plastic deformation is checked in the crystal section and workability is inferior. For this reason, from a viewpoint of workability, few amounts of crystal orientation are so good that there are. On the other hand, when shocked, this crystal part works as a part which stops advance of a crack. Therefore, from a shock-proof viewpoint, many amounts of crystal orientation are so good that there are. For this reason, crystal orientation is adjusted and workability and shock resistance are designed so that it may become the permitted region of both properties. The coexistence region of both properties is in the situation which does not have allowances to the rise of future workability.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Development of the lamination metal plate which can bear high workability more is eagerly desired under such a situation. This invention offers the solution means and provides the resin film for a metal plate lamination and a lamination metal plate list excellent in workability and shock resistance with the manufacture approach.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention persons examined the structure of the resin layer which can be equal to severer processing, without losing the goodness of the workability which polyester resin (polyethylene terephthalate system resin) has originally. Consequently, it found out that shock-proof improvement was possible, without depending on crystal orientation because a glass transition point mixes resin lower than an operating temperature region minimum (4 degrees C) in polyester resin. There is no need of raising crystal orientation beyond the part which does not need to bear shock resistance in crystal orientation, and the need, and high workability can be realized. Moreover, a certain thing was enough checked also for need properties, such as after [processing] adhesion, corrosion resistance, and flavor nature.

[0006] It is a field that shock resistance especially poses a problem whenever [low-temperature]. Metal cans, such as a drink can and a food can, have the case refrigerated in a circulation process. When a can is shocked by fall etc. under such an environment, a resin layer receives damage and it becomes a concrete trouble that a substrate is exposed. The destructive cross section of the resin layer of the shocked polyester resin film lamination metal plate is presenting the modality of a brittle fracture. This is because the glass transition point of polyester resin is in a high temperature region as compared with refrigeration temperature, and is the breaking so-called thing. If the part which absorbs the energy accompanying the rapid deformation by the impact exists in a film, shock resistance should improve remarkably.

[0007] In polyester resin, this invention persons mixed various resin and repeated the trial. Consequently, by the system which mixed the hard matter (for example, granular silica) which can stop propagation of a crack simply, since energy of a crack was not able to be absorbed, the crack spread the grain boundary and shock-proof improvement was not accepted as a result.

[0008] By the system which, on the other hand, made resin with a glass transition point lower than refrigeration temperature intermingled, shock-proof improvement was accepted notably. This is considered that a glass transition point is for the resin below refrigeration temperature absorbing the energy of a crack to some extent by elastic deformation. Therefore, the crack stopped at many parts and, as it were, the destructive cross section was presenting the modality of ductile fracture as a result.

[0009] Moreover, that on which the polyester resin layer and the glass transition point accumulated the resin layer 3 degrees C or less by the film lamination, the co-extrusion, etc. simply causes trouble in respect of interlaminar peeling, workability, etc. therefore, the glass transition point is distributing resin 3 degrees C or less in polyester resin -- required -- certain **

Printed: Monday, February 21, 2005 7:57:01 PM

[0010] This invention is made based on an above-mentioned idea and above-mentioned knowledge, and the summary is as follows.

[0011] (1) The resin film for a metal plate lamination characterized by for a glass transition point becoming polyester resin which made ethylene terephthalate and/or ethylene isophthalate the basic frame from the mixed resin which distributed the granular resin whose mean particle diameter is 0.01-5 micrometers below 3 degrees C, and mixing this granular resin in 3 - 50vol% at the rate of a volume ratio in this mixed resin (the 1st invention).

[0012] (2) The resin film for a metal plate lamination given in the above (1) whose glass transition point is characterized by resin 3 degrees C or less being polyolefine (the 2nd invention).

[0013] (3) The resin film for a metal plate lamination given in the above (2) whose polyolefine is characterized by being polypropylene (the 3rd invention).

[0014] (4) The lamination metal plate characterized by having been indicated on one [at least] front face of a metal plate by either of aforementioned (1) - (3), and covering the resin film which is the range whose thickness is 10-50 micrometers (the 4th invention).

[0015] (5) a resin film -- a pigment -- 5 - 40wt% -- a lamination metal plate (the 5th invention) given in the above (4) characterized by containing.

[0016] (6) The above (4) whose resin film is characterized by being covered with the extrusion laminating method on the surface of a metal plate, or a lamination metal plate given in (5) (the 6th invention).

[0017] (7) A lamination metal plate given in either of aforementioned (4) - (6) characterized by the plane orientation multiplier of a direction parallel to the film plane of a resin film being less than 0.01 (the 7th invention).

[0018] (8) a metal plate -- a front face -- coating weight -- 50 - 200 -- mg/m -- two -- a chromium metal -- a layer -- a chromium metal -- conversion -- coating weight -- three - 30 -- mg/m -- two -- a chromic acid -- a ghost -- a layer -- having -- an electrolytic chromate treatment -- a steel plate -- it is -- things -- the description -- ** -- carrying out -- the above -- (-- four --) - (-- seven --) -- either -- a publication -- a lamination -- a metal plate (the 8th invention) .

[0019] (9) The manufacture approach of the lamination metal plate which is characterized by laminating a resin film in the metal plate heated in the range of the melting point of -70 degrees C of the polyester resin in a resin film - +30-degree C melting point in manufacturing a lamination metal plate given in the above (4), (5) or, and (7) (the 9th invention).

[0020] (10) The manufacture approach of the lamination metal plate characterized by extruding and laminating on the front face of a metal plate after making the range of the melting point of +10 degrees C of this mixed resin - +40-degree C melting point heat and carry out melting of the mixed resin of a publication to either of aforementioned (1) - (3) in manufacturing a lamination metal plate given in the above (6) (the 10th invention).

[0021] (11) The above (9) characterized by the coating weight of the chromium metal layer of coating weight 50 - 200 mg/m² and chromium metal conversion of a metal plate on a front face being the electrolytic chromate treatment steel plate which has the chromic-acid ghost layer of 3 - 30 mg/m², or the manufacture approach of a lamination metal plate given in (10) (the 11th invention).

[0022]

[Embodiment of the Invention] In the 1st invention, with the polyester resin which made ethylene terephthalate and/or ethylene isophthalate the basic frame, said basic frame part occupies more than 60mol% among polyester resin, and an acid component may copolymerize various kinds of aromatic series dicarboxylic acid and aliphatic series dicarboxylic acid in arbitration by other parts. Specifically, it is 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, 4, and 4'-biphenyl dicarboxylic acid, adipic-acid, oxalic acid, succinic-acid, glutaric-acid, pimelic-acid, SUPERIN acid, azelaic-acid, SEPASHIN acid, dodeca dione acid, trans-1, and 4-SHIKUROHEKI acid dicarboxylic acid etc. Moreover, a glycol component may also copolymerize various kinds of aliphatic series diols and aromatic series diol. Specifically, they are a trimethylene glycol, tetramethylene glycol, pentamethylene glycol, trans-1, 4-cyclohexane dimethanol, bisphenol A, a para xylene glycol, cis-1, 4-cyclohexane dimethyl, propylene glycol, a butylene glycol, etc.

[0023] As for resin 3 degrees C or less, it is required for the glass transition point which is indicated to the 1st invention and to mix to have [the rate of a volume ratio in 0.01-5micrometerphi and mixed resin] mean particle diameter in the range which is 3 - 50vol% from the viewpoint of shock-proof improvement and a viewpoint of not having a bad influence on many other properties. Furthermore, the range mean-particle-diameter 0.05-0.5micrometerphi and whose rate of a volume ratio are 5 - 20vol% is good desirably. The lower limit of mean particle diameter and the rate of a volume ratio is specified from a viewpoint of contributing effective

Printed: Monday, February 21, 2005 7:57:01 PM

in shock-proof improvement, and a upper limit is specified from a viewpoint of not having a bad influence on workability. Moreover, since the refrigeration temperature of the metal can in a circulation process is 4 degrees C, it is because shock resistance can be improved by making resin 3 degrees C or less with a glass transition point lower than refrigeration temperature intermingled that a glass transition point is 3 degrees C or less.

[0024] The glass transition points of this invention are low density polyethylene, medium density polyethylene, high density polyethylene, polypropylene, a polyvinylidene chloride, polyacrylic acid ethyl, polyacrylic acid n-propyl, polyacrylic acid isobutyl, polyacrylic acid n-butyl, polychlorotrifluoroethylene resin, polyvinylidene fluoride, polybutadiene, polyacetal, etc., for example, although especially resin 3 degrees C or less is not limited. Moreover, the number of glass transition points one, and they may mix two or more sorts of resin 3 degrees C or less.

[0025] Moreover, unless the effectiveness of this invention is barred, a compatibilizer, lubricant, a plasticizer, an antistatic agent, and a weatherability agent may be added to mixed resin. By adding each additive, each well-known effectiveness is acquired and a more desirable thing can be offered according to an application.

[0026] In the 2nd invention, the glass transition point specified resin 3 degrees C or less as polyolefine because it is because it is a more desirable resin kind, it is the 3rd invention further and the most desirable resin kind specified polyolefine as polypropylene from a viewpoint of workability.

[0027] In the 4th invention, a viewpoint with the reason economical [a upper limit] specified in the range whose thickness is 10-50 micrometers, and a lower limit are from the viewpoint of shock resistance and workability. That is, although shock resistance and workability are more excellent when thickness is set to 10 micrometers or more, it is because the cost of a resin film will go up if thickness exceeds 50 micrometers, and the improvement effectiveness of shock resistance and workability is saturated.

[0028] In the 5th invention, less than [5wt%] prescribed the pigment to 5 - 40wt% for workability falling, when a desired color tone cannot be acquired but 40wt% was exceeded.

[0029] Although especially the class of pigment is not limited, unless the effectiveness of this invention is barred, a calcium carbonate, a barium carbonate, Aerosil, a titanium dioxide, a zinc white, a gloss white, an alumina white, a magnesium carbonate, carbon black, magnetite, cobalt blue, red ocher, etc. are used suitably, and it becomes possible to make a desirable color tone to a metal lamination plate or a metal can.

[0030] in the 6th invention, the reason boiled and limited to what the resin film extruded and was covered with the laminating method is the viewpoint which prevents the cellular contamination at the time of a lamination, and is because the extrusion laminating method is excellent. Especially by the general film lamination method, air bubbles become are easy to be involved in as a lamination rate rises. The involved-in air bubbles not only cause an adhesion force fall with a substrate metal plate, but have a bad influence on shock resistance. Since stress concentration happens to the section to an impact in the case of air bubbles, this invention persons have traced that this part serves as an origin of film destruction easily. Furthermore, the difference of the manufacturing cost produced from the difference of the process which carries out film shaping and laminates resin, and the process which carries out direct extrusion of the resin and laminates it is also extruded, and it is the advantage of law.

[0031] In the 7th invention, the plane orientation multiplier of a direction parallel to the film plane of a resin film was specified less than as 0.01, because especially the thing of this range was excellent in workability. Workability is inferior with the rise of a plane orientation multiplier. This is for an orientation crystal to bar plastic deformation, as point ** was carried out, but if it is the range of the plane orientation multiplier of this invention, it is level which does not have a bad influence on workability substantially.

[0032] moreover, the workability and shock resistance which are demanded although it has the shock resistance which is excellent also in the field of the plane orientation multiplier of the 7th invention enough as compared with the conventional technique -- taking into consideration -- intentional -- a plane orientation multiplier -- 0.01 -- it is also possible to obtain the shock resistance which raised for exceeding and was further excellent.

[0033] Although especially the metal plate of this invention is not limited, a metal plate made from iron, aluminum, etc. in respect of a moldability is desirable. In order to improve an adhesive property and corrosion resistance on the front face in the case of a metal plate made from iron, the chemical conversion enveloping layer represented with an inorganic oxide coat layer, for example, chromate treatment, phosphating, a chromic acid/phosphating, electrolysis chromate treatment, chromate treatment, chromium chromate treatment, etc. may be prepared. Moreover, deposits, such as a plasticity metal deposit, for example, nickel, tin, zinc,

Printed: Monday, February 21, 2005 7:57:01 PM

aluminum, gun metal, and brass, may be prepared. What has [in the case of tinning] the amount of plating of 1.8 - 20 g/m² in the case of 0.5 - 15 mg/m², nickel, or aluminum is desirable. [0034] In the case of a metal plate made from iron, the electrolytic chromate treatment steel plate specified to the 8th and 11th invention is desirable especially from a viewpoint of adhesion with a film, corrosion resistance, and a manufacturing cost. In the 8th and 11th invention, it is because corrosion resistance and the adhesion after processing are more excellent when it becomes two or more 50 mg/m to have specified the minimum of the amount of chromium metals of a chromium metal layer as 50mg/m², and the upper limit was specified to 200 mg/m² 200mg/[m] 2 because it exceeded, the improvement effectiveness of corrosion resistance and the adhesion after processing was then saturated and a manufacturing-cost rise was carried out conversely. It is because it is more excellent in adhesion in becoming less than two 3 mg/m to have specified the minimum of the amount of chromium metal conversions of the amount of chromium in a chromic-acid ghost as 3 mg/m², and the upper limit was specified to 30 mg/m² because a color tone would get worse, if 30 mg/m² was exceeded.

[0035] In the 9th invention, the minimum of the heating temperature of a metal plate was set up with the melting point of -70 degrees C of polyester resin, because under a lower limit was not enough as the adhesion force with a metal plate, and the upper limit was set up for a film layer welding to a lamination roll with the melting point of +30 degrees C of polyester resin, when the upper limit was exceeded.

[0036] In the 10th invention, the melting temperature of mixed resin was specified as more than T_m+10 degree C and less than [T_m+40 degree C] for being inferior to quality stability and productivity to the melting point (T_m) of mixed resin, and in less than [T_m+10 degree C], since the viscosity of resin is remarkably inferior, when T_m+40 degree C is exceeded, it is because adhesion on a lamination roll, mixing of air bubbles, degradation of resin, etc. pose a problem.

[0037] Furthermore, in this invention, unless the effectiveness of this invention is barred, a primer layer may be prepared as an adhesion layer with a metal plate. Although the primary adhesion of a resin layer and a metal plate and the adhesion after processing are excellent, under severer corrosive environment or the environment where the more excellent adhesion is required, the lamination metal plate of this invention prepares a primer layer, and can give the property according to a demand. For example, if it is filled up more with strong corrosive contents when using it as a metal can, it may let a resin layer pass, contents may invade into an interface with a metal plate, a metal plate may be made to corrode, and adhesion with a film may deteriorate. In such a case, it becomes possible by preparing a suitable primer layer to prevent exfoliation of a resin layer.

[0038] Although especially the class of primer is not limited, well-known effectiveness is discovered by using a well-known primer layer. Moreover, although especially the formation approach of a primer layer is not limited, a primer coating may be dried at a metal plate, and it may apply - dry a primer coating at spreading-desiccation or the film of this invention, or may laminate a primer film in a metal plate, and may laminate further the film of this invention, and the film which stuck the primer layer.

[0039] The resin film for a metal plate lamination of this invention can be used suitable for the inside covering application of the two-piece metal can manufactured by draw forming or cover-printing shaping. Moreover, since said film of this invention has a metal adhesive property good also as a part for the covering device of a two piece can, the drum of a three-piece can, a lid, and an object for covering of a bottom, and a moldability, it can be preferably used also for this application.

[0040] Since the lamination metal plate which covered said film is excellent in workability and shock resistance, it is suitable as an ingredient used to the light-gage deep-drawing can application which the gage down of an ingredient progresses [application] and has especially forced severe shaping.

[0041]

[Example] After carrying out thermocompression bonding of the resin film of 8-45 micrometers of thickness to both sides of TFS (whenever [0.18mm / in thickness /, and temper] DR9, chromium metal layer 80 mg/m², chromic-acid ghost layer 15 mg/m² (chromium metal conversion)) heated by the <example 1> energization heating method, the lamination metal plate was obtained by the heat pasting-up method which carries out water quenching. A sample offering film is shown in Table 1, and lamination conditions are shown in Table 2.

[0042] The plane orientation multiplier of the lamination metal plate obtained above was investigated. Moreover, canning processing of the lamination metal plate obtained above was carried out, distortion picking heat treatment was performed, and the workability of the film of the can which produced and carried out canning of the sample offering can, and shock resistance were investigated.

Printed: Monday, February 21, 2005 7:57:01 PM

[0043] The detail of a search procedure is indicated below.

(1) A first stage diaphragm and redrawing were performed for the canning processing lamination metal plate on condition that the following, and the thinning deep-drawing can was obtained.
- diameter of first stage diaphragm blank -- 150-160mm one step -- extracting -- --
contraction-ratio 1.65 and redrawing first redrawing -- contraction-ratio: -- 1.25 second
redrawing -- contraction-ratio: -- radius-of-curvature [of the dice corner section of 1.25
redrawing processes]: -- the thickness of the lamination metal plate before average thinning
percentage shaping of the blank holder load --4000kg and, and the can body at the time of 0.4mm
redrawing -- receiving -- 40 - 55% [0044] (2) It quenched, after carrying out heating
maintenance of the processing distortion of the film introduced with distorted picking heat
treatment canning processing for 30 seconds under a heat environment with a film melting point
of -15 degrees C.

[0045] (3) According to the limitation which can carry out canning processing, without being
accompanied by damage on a film workability film, the score was given as following.

Marginal workability (thinning percentage) Shaping of 40% of score thinning percentages is
impossible. : 1 (**)

Shaping is possible to 40% of thinning percentages. : Shaping is possible to 45% of 2 **
thinning percentages. : Shaping is possible up to 50% of three thinning percentages. : Shaping
is possible to 55% of 4 ** thinning percentages. : 5 (A)

[0046] (4) Neck processing was performed to the can (40% of thinning percentages) which
performed shock-proof evaluation distorted picking heat treatment, it was filled up with water
into the can, and after attaching, rolling and fastening a lid, an impact was given to the can
bottom to punch. Next, it was filled up with brine 3%, the load of 6V was covered over the
platinum electrode dipped after 2-minute immersion and into liquid, and the can metal section,
the current value of 5 minutes after was read to the pan, and it evaluated as follows so that a
lid might be opened and the impact-ed section might be immersed in the interior of a can.
test result : an evaluation current value -- 10mA or more : x current value -- less than [1mA
or more - 10mA]: -- 0 current value -- less than 1mA : 0 [0047] (5) Using the plane
orientation multiplier Abbe refractometer, sodium/D line, and middle liquid measured the
methylene iodide on 25-degree C conditions, temperature measured the refractive index, and the
light source asked for the refractive index Nx of metal plate ***** of a film plane, the
refractive index Ny of the direction of the metal board width of a film plane, and the
refractive index Nz of the thickness direction of a film, and computed the plane orientation
multiplier Ns from the bottom type.

Plane orientation multiplier (Ns)=(Nx+Ny)/2-Nz [0048] (6) Melting point (Tm) measuring method
mixing resin (polyester resin) was crystallized, and the melting point of polyester resin was
measured with the programming rate of 10 degrees C / min with the differential scanning
calorimeter (Perkin-Elmer DSC-2 mold).

[0049] Results of an investigation are shown in Table 2.

[0050]

[Table 1]

ID=000002

[0051]

[Table 2]

ID=000003

[0052] Tables 1 and 2 show the following things. The examples 1-4 of invention are the films
into which the copolymerization ratio of ethylene terephthalate and ethylene isophthalate was
changed, and are [the examples 20-23 of invention which laminated this on the lamination
conditions of this invention] very good. [of a moldability and shock resistance]

[0053] The examples 23-27 of invention shake lamination conditions for the film of the example
4 of invention within the limits of this invention, and are very good. [of a moldability and
shock resistance] On the other hand, since the example 27 of a comparison laminated the film
of the example 4 of invention on the conditions which are less than the minimum of the
lamination temperature requirement of this invention and a film did not stick it to a steel
plate, it cannot be evaluated. Moreover, since the example 28 of a comparison laminated the
film of the example 4 of invention on the conditions exceeding the upper limit of the
lamination temperature requirement of this invention, it was welded to the lamination roll and
cannot be evaluated.

[0054] The glass transition point which mixes the examples 5-7 of invention shakes the particle
size of resin 3 degrees C or less within the limits of this invention. The examples 28-30 of
invention which laminated this on the lamination conditions of this invention showed good

Printed: Monday, February 21, 2005 7:57:01 PM

workability and shock resistance. Since the example 5 of invention has a particle size of the resin to mix close to a minimum and its contribution to shock-proof improvement is low, as for the example 28 of invention which laminated this, shock-proof evaluation is 0. Moreover, although the examples 6 and 7 of invention are the particle size of the range of this invention, since it separates from the desirable range especially, as for the examples 29 and 30 of invention which laminated this, the score of workability is 4.

[0055] On the other hand, since, as for the film of the example 5 of a comparison, the particle size of the resin to mix is less than the minimum of this invention, the example 18 of a comparison which laminated this is inferior to shock resistance. Moreover, since the example 6 of a comparison is over the upper limit of the range of the particle size of this invention, the example 19 of a comparison which laminated this is inferior to workability.

[0056] The examples 8 and 9 of invention shake the thickness of a film in the range of this invention. The examples 31 and 32 of invention which laminated this by the lamination approach of this invention all show the good engine performance. Since the example 9 of invention has the thickness of a film close to the minimum of this invention, the example 32 of invention which laminated this is inferior in workability and shock resistance a little compared with the example 31 of invention.

[0057] On the other hand, the film of the example 7 of a comparison is laminated and the example 20 of a comparison for which thickness is less than this invention range is inferior in workability and shock resistance.

[0058] The glass transition point which mixes the examples 10 and 11 of invention shakes the rate of a volume ratio of resin 3 degrees C or less within the limits of invention. The examples 33 and 34 of invention which laminated this on the lamination conditions of this invention showed good workability and shock resistance. Since the example 10 of invention has the rate of a volume ratio of the resin to mix close to a minimum, the contribution to shock-proof improvement is low, and, as for the example 33 of invention which laminated this, shock-proof evaluation has become 0. Moreover, although the example 11 of invention is the rate of a volume ratio of the range of this invention, since it separates from the desirable range especially, as for the example 34 of invention which laminated this, the score of a moldability is 4.

[0059] On the other hand, since, as for the film of the example 8 of a comparison, the rate of a volume ratio of the resin to mix is less than the minimum of this invention, the example 21 of a comparison which laminated this is inferior to shock resistance. Moreover, since the example 9 of a comparison is over the upper limit of the range of the rate of a volume ratio of this invention, the example 22 of a comparison which laminated this is inferior to workability.

[0060] There is an example 12 of invention with the film of this invention which produced the film by the biaxial extending method, and the examples 35 and 36 of invention which laminated this all show the good engine performance. A plane orientation multiplier is 0.015 and the example 35 of invention is inferior in workability a little. However, as a result of performing a shock-proof trial severer than the appraisal method of this example, it was checked that shock resistance exceeds a little as compared with what has a low plane orientation multiplier. The example 36 of invention has the plane orientation multiplier of the range of the 7th invention, and is very good. [of workability and shock resistance]

[0061] Mixed resin is polyolefines other than polypropylene, and the examples 13, 14, and 19 of invention have sufficiently good workability and shock resistance, although the examples 37, 38, and 43 of invention which laminated this are inferior in workability a little as compared with the example 23 of invention for which mixed resin laminated the film of polypropylene. moreover, example of invention 15- mixed resin is except polyolefine and 18 and 20 are the examples using the resin which has a glass transition point in the range of this invention 3 degrees C or less. example of invention 39- which laminated these films -- 42 and 44 have good workability and shock resistance, although workability is inferior a little.

[0062] On the other hand, since, as for the examples 10-13 of a comparison, the glass transition point of mixed resin separates from the range of this invention, the examples 23-26 of a comparison which laminated this are inferior in shock resistance.

[0063] Moreover, the examples 1-4 of a comparison are the film singleness which changed the copolymerization ratio of ethylene terephthalate and ethylene isophthalate, and are examples which do not mix the resin of this invention. The examples 14-17 of a comparison which laminated these films are inferior in shock resistance, although workability is excellent.

[0064] <Example 2> By the usual extrusion method, it extruded and thickness carried out immediately after water quenching to one side of TFS (whenever [0.18mm / in thickness /, and temper] DR9, chromium metal layer 80 mg/m², chromic-acid ghost layer 15 mg/m² (chromium metal conversion)) so that it might be set to 9-44 micrometers, and the lamination metal plate was obtained. The class of sample offering resin and the resin melting temperature at the time of

Printed: Monday, February 21, 2005 7:57:01 PM

an extrusion lamination are shown in Table 3 and 4. Resin melting temperature was shown also in Table 5.

[0065] Canning processing of the lamination metal plate obtained above was carried out, distortion picking heat treatment was performed, and the workability of the film of the can which produced and carried out canning of the sample offering can, and shock resistance were investigated.

[0066] (1) Canning processing was performed for the canning processing lamination metal plate on the same conditions as an example 1.

[0067] (2) Distorted picking heat treatment was performed on the same conditions as the distorted picking heat treatment example 1.

[0068] (3) The same conditions as the film workability example 1 estimated film workability.

[0069] (4) Neck processing was performed to the can (43% of thinning percentages) which performed shock-proof evaluation distorted picking heat treatment, it was filled up with water into the can, and after attaching, rolling and fastening a lid, an impact was given to the can bottom to punch. Next, it was filled up with brine 3%, the load of 6V was covered over the platinum electrode dipped after 2-minute immersion and into liquid, and the can metal section, the current value of 5 minutes after was read to the pan, and shock resistance was evaluated like the example 1 so that a lid might be opened and the impact-ed section might be immersed in the interior of a can.

[0070] (5) thickness -- electromagnetism -- film thickness was measured in the thickness gage (the Helmut Fischer company make, Palmer scope M-11D).

[0071] (6) The plane orientation multiplier of a film was computed like the plane orientation multiplier example 1.

[0072] (7) Melting point (Tm) measuring method mixing resin (polyester resin) was crystallized, and the melting point (melting point of polyester resin) of mixed resin was measured like the example 1.

[0073] Results of an investigation are shown in Table 5. However, film thickness was shown in Table 3 and 4. The resin melting point was shown also in Table 3 and Table 4.

[0074]

[Table 3]

ID=000004

[0075]

[Table 4]

ID=000005

[0076]

[Table 5]

ID=000006

[0077] Tables 3-5 show the following things. A moldability and the shock resistance of 20-23 which are a thing using the resin into which the copolymerization ratio of ethylene terephthalate and ethylene isophthalate was changed, and laminated these films are [the examples 1-4 of invention] very good.

[0078] The examples 5-7 of invention shake the particle size of resin of 3 degrees C or less of glass transition points within the limits of invention. The examples 28-30 of invention which laminated these films showed good workability and shock resistance. Since the example 5 of invention has a particle size of resin close to a minimum, the contribution to shock-proof improvement is low, and evaluation of shock resistance [example / which laminated this / of invention / 28] has become 0. Moreover, as for the examples 29 and 30 of invention which laminated this since there was nothing in the desirable range especially although the examples 6 and 7 of invention were the particle size of the range of this invention, the score of workability is 4.

[0079] On the other hand, since the particle size of resin is less than the minimum of this invention, the example 18 of a comparison which laminated this is inferior to shock resistance in the example 5 of a comparison. Moreover, since the example 6 of a comparison is over the upper limit of the range of the particle size of this invention, it is inferior to workability in 19 which laminated this.

[0080] The examples 8 and 9 of invention shake thickness in the range of this invention. The examples 31 and 32 of invention which laminated this all show the good engine performance. Since the example 9 of invention has the thickness of a resin layer close to the minimum of this invention, the example 32 of invention which laminated this is inferior in workability and shock resistance a little compared with the example 31 of invention. On the other hand, the

Printed: Monday, February 21, 2005 7:57:01 PM

film of the example 7 of a comparison is laminated and the example 20 of a comparison for which thickness is less than this invention range is inferior in workability and shock resistance. [0081] As for the examples 10 and 11 of invention, a glass transition point shakes the rate of a volume ratio of resin 3 degrees C or less within the limits of this invention. The examples 33 and 34 of invention which laminated this showed good workability and shock resistance. Since the example 10 of invention has a rate of a volume ratio close to the minimum of the range of this invention, the contribution to shock-proof improvement is low, and, as for the example 33 of invention which laminated this, shock-proof evaluation has become 0. Moreover, as for the example 34 of invention which laminated this since there was nothing in the desirable range especially although the example 11 of invention was the rate of a volume ratio of the range of this invention, the score of a moldability is 4.

[0082] On the other hand, since, as for the film of the example 8 of a comparison, the rate of a volume ratio is less than the minimum of this invention, the example 21 of a comparison which laminated this is inferior to shock resistance. Moreover, since the example 9 of a comparison is over the upper limit of the range of the rate of a volume ratio of this invention, the example 22 of a comparison which laminated this is inferior to workability.

[0083] Mixed resin is polyolefines other than polypropylene, and the examples 12, 13, and 18 of invention have sufficiently good workability and shock resistance, although the examples 35, 36, and 41 of invention which laminated this are inferior in workability a little as compared with the example 23 of invention which laminated the resin which used polypropylene as mixed resin. moreover, example of invention 14- as mixed resin, 17 and 19 are except polyolefine and are an example using the resin which has a glass transition point in the range of this invention 3 degrees C or less. example of invention 37- which laminated these resin on condition that the law of this invention -- although workability is inferior a little compared with the case where 40 and 42 use polyolefine for mixed resin, it has good workability and shock resistance.

[0084] On the other hand, since, as for the examples 10-13 of a comparison, the glass transition point of mixed resin separates from the range of this invention, the examples 23-26 of a comparison which laminated these resin are inferior in shock resistance.

[0085] Moreover, the examples 1-4 of a comparison are the film singleness which changed the copolymerization ratio of ethylene terephthalate and ethylene isophthalate, and do not mix the resin of this invention. Therefore, the examples 14-17 of a comparison which laminated these resin are inferior in shock resistance, although workability is excellent.

[0086]

[Effect of the Invention] According to this invention, the manufacture approach is acquired by the resin film for a metal plate lamination and a lamination metal plate list excellent in workability and shock resistance.

[0087] The lamination metal plate of this invention can be used suitable for the two-piece metal-can application manufactured by draw forming or cover-printing shaping. Moreover, it can be preferably used with a part for the covering device of a two piece can, the drum of a three-piece can, a lid, and the steel plate for bottoms.

[0088] Moreover, the lamination metal plate of this invention is suitable also as an ingredient used to the light-gage deep-drawing can application which the gage down of an ingredient progresses [application] and has especially forced severe shaping.

[Translation done.]